

Bureau Technometrie

1981-07-23

VERSLAG 81.68

Pr.nr. 505.6090

Project: Normalisatie onderzoek methoden voor melk en zuivelprodukten
Onderwerp: Vergelijkend eiwitonderzoek in melk volgens NEN 3198 met
kwikoxide of kopersulfaat als katalysator

Doel:

Het gebruik van kopersulfaat in plaats van kwikoxide bij de eiwitbepaling volgens NEN 3198 te toetsen (ten behoeve van de Wetenschappelijke Commissie).

Samenvatting:

In de periode april 1973 tot juli 1974 is van 16 melkmonsters door 1, 2 of 3 laboratoria het eiwitgehalte in meervoud volgens beide methoden bepaald. In 1981 hebben 5 laboratoria elk van 4 "melk"monsters van het eigen laboratorium het eiwitgehalte in duplo volgens beide methoden bepaald.

Het niveau, de herhaalbaarheid en de reproduceerbaarheid van beide onderzoeksmethoden zijn met elkaar vergeleken.

Conclusie:

Hoewel met kwikoxide als katalysator iets meer eiwit kan worden gevonden dan met kopersulfaat is het verschil gering: < 0,01% eiwit.

De analysespreiding van beide methoden is gelijk.


Onderzoek 1973/1974.

Herhaalbaarheid 0,014% eiwit.

Reproduceerbaarheid 0,04 % eiwit.

Onderzoek 1981.

Herhaalbaarheid 0,03 % eiwit.

Samensteller: mevr. G.A. Werdmuller 

1.1 Onderzoek 1973/1974.

Om de invloed van kopersulfaat in plaats van kwikoxide als katalysator bij de eiwitbepaling in melk volgens Kjeldahl NEN 3198 na te gaan is van 16 monsters melk door 1, 2 of 3 laboratoria het eiwitgehalte in meervoud volgens beide analysemethoden bepaald.

De drie laboratoria zijn:

Rijkszuivelstation, Leiden (RZS)

Kaascontrolestation "Friesland", Leeuwarden (KCSF)

Controlestation voor Melkprodukten, 's-Gravenhage (CvM).

De analyseresultaten zijn vermeld in tabel 1.

1.2 Het niveau.

In tabel 1 zijn per monster en per laboratorium de verschillen tussen beide methoden vermeld.

Met kwikoxide als katalysator wordt gemiddeld 0,0045% meer eiwit gevonden dan met kopersulfaat. De drie laboratoria hebben echter verschillende aantallen monsters geanalyseerd nl. 8, 12 en 15. In tabel 2 staan de verschillen nogmaals vermeld, maar nu per laboratorium.

Bij twee van de drie laboratoria kan geen systematisch verschil tussen beide methoden aangetoond worden. Van elk gemiddeld verschil is het 95% betrouwbaarheidsinterval berekend.

Gemiddeld verschil tussen beide methoden (HgO-Cu)

	n	\bar{v}	95% betrouwbaarheidsinterval
Tabel 1 alle verschillen	35	+0,0045	+0,0025 tot +0,0065
Tabel 2 RZS	8	+0,0021	-0,0029 tot +0,0071
Tabel 2 KCSF	12	+0,0018	-0,0006 tot +0,0042
Tabel 2 CvM	15	+0,0078	+0,0048 tot +0,0108
Tabel 2 gem. per monster	16	+0,0047	+0,0022 tot +0,0072

Conclusie

Het verschil tussen beide methoden (HgO-Cu) is $< 0,01\%$.

1.3 Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid

Per methode en per monster zijn s (herhaalbaarheid) en s (reproduceerbaarheid) berekend en vermeld in tabel 3.

Rekening houdend met het aantal vrijheidsgraden waarop de standaardafwijkingen per monster zijn gebaseerd, volgt uit tabel 3.

Herhaalbaarheid: HgO 0,014%, Cu 0,014%

Reproduceerbaarheid: HgO 0,037%, Cu 0,041%.

Conclusie

Wordt bij NEN 3198 het kwikoxide vervangen door kopersulfaat dan verandert de analysespreiding niet.

2.1 Onderzoek mei 1981

Om de invloed van kopersulfaat in plaats van kwikoxide als katalysator bij de eiwitbepaling in melk volgens de 4e ontwerp herziene norm van NEN 3198 na te gaan hebben 5 laboratoria elk van 4 monsters "melk" uit het eigen laboratorium het eiwitgehalte in duplo (triplo) volgens beide analyse methoden bepaald.

De deelnemende laboratoria zijn:

Bond van Coöp. Zuivelfabrieken in Friesland, Leeuwarden (Fr.Bond)

Kaascontrolestation "Friesland", Leeuwarden (KCSF)

Controlestation voor Melkprodukten, Zuivelcontrole-instituut, Leusden (CvM)

Coöp. Condensfabriek "Friesland", Leeuwarden (CCF)

Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten, Wageningen (RIKILT)

De analyseresultaten staan vermeld in tabel 4.

2.2 Het niveau

In tabel 4 zijn per monster en per laboratorium de verschillen tussen beide methoden vermeld.

Met kwikoxide als katalysator wordt gemiddeld 0,0052% meer eiwit gevonden dan met kopersulfaat. Ook in mei 1981 vinden de laboratoria niet dezelfde niveauverschillen. Per laboratorium is het aantal monsters, die waarschijnlijk kort na elkaar geanalyseerd zijn, te gering en niet geschikt om niveauverschillen aan te kunnen tonen en betrouwbaarheidsintervallen voor het gemiddelde verschil te berekenen.

Conclusie

Het verschil tussen beide methoden is in 1981 niet in strijd met de conclusie van 1973/1974, waarin $\text{HgO-Cu} < 0,01\%$.

2.3 Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid

Daar de laboratoria niet dezelfde monsters hebben geanalyseerd is de reproduceerbaarheid, de belangrijkste analysespreiding, niet te berekenen. De herhaalbaarheid is in 1981 groter dan in 1973/1974.

1981	HgO	0,030 (Q = 22)	Cu	0,028 (Q = 21)
1973/1974	HgO	0,014 (Q = 108)	Cu	0,014 (Q = 97)

Wordt het CvM buiten beschouwing gelaten dan zijn de herhaalbaarheden:

1981	HgO	0,018 (Q = 16)	Cu	0,025 (Q = 16).
------	-----	----------------	----	-----------------

Alleen 0,018 is niet significant groter dan 0,014.
0,025 is niet significant groter dan 0,018.

Conclusie

De herhaalbaarheid van beide analysemethoden is gelijk. Hoewel niet de belangrijkste analysespreiding is de herhaalbaarheid in 1981 groter dan in 1973/1974.

Tabel 1. Vergelijkend eiwitonderzoek in melk met kwikoxide of kopersulfaat als katalysator.

Datum	Laboratorium	Analyseresultaten in %	gem.	HgO-Cu
73-04-02	RZS	3,102-3,105-3,106-3,100-3,111 3,103-3,101-3,104-3,102	3,105 HgO 3,103 Cu	+0,002
nr. 1				
73-05-01	KCSF	3,432-3,425 3,427-3,430	3,429 HgO 3,429 Cu	0,000
nr. 2	CvM	3,436-3,434-3,447-3,443 3,441-3,441-3,440-3,438	3,440 HgO 3,440 Cu	0,000
73-06-04	RZS	3,728-3,725-3,725-3,733-3,741-3,738 3,721-3,723-3,723-3,734-3,725	3,732 HgO 3,725 Cu	+0,007
Nr. 3	KCSF	3,76-3,77-3,75-3,77-3,76 3,762-3,759-3,764	3,762 HgO 3,762 Cu	0,000
	CvM	3,779-3,783-3,785-3,770 3,773-3,782-3,772-3,773	3,779 HgO 3,775 Cu	+0,004
73-07-02	KCSF	3,456-3,461-3,456 3,453-3,461-3,452	3,458 HgO 3,455 Cu	+0,003
Nr. 4	CvM	3,462-3,465-3,467-3,459 3,466-3,450-3,449-3,452	3,463 HgO 3,454 Cu	+0,009
73-08-06	RZS	3,555-3,555-3,550-3,550-3,547-3,545-3,552 3,565-3,556-3,557-3,552-3,554-3,551	3,551 HgO 3,556 Cu	-0,005
Nr. 5	KCSF	3,563-3,556-3,561 3,556-3,560-3,559	3,560 HgO 3,558 Cu	+0,002
	CvM	3,563-3,559-3,566-3,564 3,556-3,458-3,561-3,557	3,563 HgO 3,556 Cu	+0,007
73-09-03	RZS	3,163-3,170-3,166-3,163-3,169 3,164-3,174-3,172-3,173-3,175	3,166 HgO 3,172 Cu	-0,006
Nr. 6	KCSF	3,184-3,187-3,182 3,184-3,178-3,181	3,184 HgO 3,181 Cu	+0,003
	CvM	3,168-3,183-3,169-3,184 3,156-3,157-3,169-3,165	3,176 HgO 3,162 Cu	+0,014
73-10-01	RZS	3,633-3,637-3,639-3,633-3,641 3,635-3,632-3,627-3,627	3,637 HgO 3,630 Cu	+0,007
Nr. 7	KCSF	3,642-3,653-3,640-3,640 3,644-3,647-3,642	3,644 HgO 3,644 Cu	0,000
	CvM	3,651-3,654-3,653-3,647 3,650-3,647-3,652-3,641	3,651 HgO 3,648 Cu	+0,003

Tabel 1. Vervolg

Datum	Laboratorium	Analyseresultaten in %	gem.	HgO-Cu
73-11-05	KCSF	4,109-4,110-4,104 4,108-4,109-4,114	4,108 HgO 4,110 Cu	-0,002
Nr.8	CvM	4,122-4,109-4,115-4,123 4,114-4,114-4,118-4,109	4,117 HgO 4,114 Cu	+0,003
73-12-02	KCSF	3,287-3,293-3,292 3,289-3,289-3,295	3,291 HgO 3,291 Cu	0,000
Nr.9	CvM	3,292-3,283-3,278-3,284 3,277-3,288-3,281-3,287	3,284 HgO 3,283 Cu	+0,001
74-01-07	KCSF	3,313-3,314-3,311 3,311-3,309-3,311	3,313 HgO 3,310 Cu	+0,003
Nr.10	CvM	3,285-3,296-3,294-3,288 3,275-3,290-3,279-3,290	3,291 HgO 3,284 Cu	+0,007
74-02-04	KCSF	3,03-3,04-3,04-3,05-3,04 3,037-3,043-3,041	3,040 HgO 3,040 Cu	0,000
Nr.11	CvM	3,042-3,046-3,039-3,038 3,028-3,039-3,033-3,027	3,041 HgO 3,032 Cu	+0,009
74-03-04	RZS	3,636-3,646-3,642-3,641-3,641 3,628-3,640-3,628	3,641 HgO 3,632 Cu	+0,009
Nr.12	KCSF	3,670-3,675-3,678 3,671-3,675-3,677	3,674 HgO 3,674 Cu	0,000
	CvM	3,646-3,656-3,654-3,651 3,635-3,637-3,639-3,646	3,652 HgO 3,639 Cu	+0,013
74-04-01	RZS	2,799-2,790-2,792-2,785-2,788 2,780-2,781-2,794-2,785	2,791 HgO 2,785 Cu	+0,006
Nr.13	KCSF	2,813-2,817-2,819 2,799-2,804-2,806	2,816 HgO 2,803 Cu	+0,013
	CvM	2,785-2,795-2,796-2,795 2,782-2,777-2,778-2,770	2,793 HgO 2,777 Cu	+0,016
74-05-06	RZS	3,695-3,698-3,701-3,698-3,701 3,708-3,707-3,697-3,699-3,699	3,699 HgO 3,702 Cu	-0,003
Nr.14	CvM	3,711-3,717-3,711-3,717 3,718-3,702-3,706-3,714	3,714 HgO 3,710 Cu	+0,004

Tabel 1. Vervolg

Datum	Laboratorium	Analyseresultaten in %	gem.	HgO-Cu
74-06-04 Nr.15	CvM	3,495-3,490-3,487-3,488 3,480-3,480-3,466-3,478	3,490 HgO 3,476 Cu	+0,014
74-07-	CvM	3,635-3,647-3,639-3,643 3,618-3,641-3,629-3,628	3,641 HgO 3,629 Cu	+0,013

gemiddeld verschil +0,0045 ***
 s(verschil) 0,0057
 s(gem.verschil) 0,00096
 t 4,6

*** significant van nul afwijkend $\alpha < 0,001$.

Tabel 2 Eiwitgehalte verschillen bij gebruik van kwikoxide of koper-
sulfaat als katalysator, per laboratorium en per monster
(HgO-Cu)

Monsternr.	RZS	KCSF	CvM	gemiddeld
	%	%	%	%
1	+0,002			+0,002
2		0,000	0,000	0,000
3	+0,007	0,000	+0,004	+0,004
4		+0,003	+0,009	+0,006
5	-0,005	+0,002	+0,007	+0,001
6	-0,006	+0,003	+0,014	+0,004
7	+0,007	0,000	+0,003	+0,003
8		-0,002	+0,003	0,000
9		0,000	+0,001	0,000
10		+0,003	+0,007	+0,005
11		0,000	+0,009	+0,004
12	+0,009	0,000	+0,013	+0,007
13	+0,006	+0,013	+0,016	+0,012
14	-0,003		+0,004	0,000
15			+0,014	+0,014
16			+0,013	+0,013
gemiddeld	+0,0021	+0,0018	+0,0078***	+0,0047***
s(verschil)	0,0060	0,0039	0,0052	0,0047
s(gem.verschil)	0,0021	0,0011	0,0014	0,0012
t	1,00	1,65	5,76	4,00

*** significant van nul afwijkend $\alpha < 0,001$

** significant van nul afwijkend $\alpha < 0,01$

Tabel 3 Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid van de eiwitbepaling volgens Kjeldahl in melk in %.

Monster	HgO		Cu		HgO		Cu	
	s(herh.)	Q	s(herh.)	Q	s(repr.)	Q	s(repr.)	Q
1	0,0042	4	0,0013	4		0		0
2	0,0058	4	0,0016	4	0,0093	1	0,0082	1
3	0,0073	12	0,0045	9	0,0252	2	0,0279	2
4	0,0033	5	0,0063	5	0,0048	1	0,0063	1
5	0,0035	11	0,0045	10	0,0078	2	0,0045	2
6	0,0056	9	0,0049	9	0,0102	2	0,0100	2
7	0,0044	10	0,0040	8	0,0084	2	0,0101	2
8	0,0055	5	0,0035	5	0,0082	1	0,0038	1
9	0,0049	5	0,0046	5	0,0061	1	0,0067	1
10	0,0041	5	0,0060	5	0,0159	1	0,0196	1
11	0,0055	7	0,0047	5	0,0055	1	0,0072	1
12	0,0039	9	0,0051	7	0,0166	2	0,0223	2
13	0,0048	9	0,0053	8	0,0139	2	0,0136	2
14	0,0030	7	0,0061	7	0,0112	1	0,0078	1
15	0,0036	3	0,0067	3		0		0
16	0,0052	3	0,0094	3		0		0
gemiddelde s	0,0047		0,0049		0,0110		0,0114	
s(gepooled)	0,0049	108	0,0051	97	0,0132	19	0,0146	19
herhaalbaarheid					reproduceerbaarheid			
HgO	$2\sqrt{2} \times 0,0049 = 0,014\%$				HgO	$2\sqrt{2} \times 0,0132 = 0,037\%$		
Cu	$2\sqrt{2} \times 0,0051 = 0,014\%$				Cu	$2\sqrt{2} \times 0,0146 = 0,041\%$		

Tabel 4 Resultaten vergelijkend eiwitonderzoek met kwik of koper als katalysator in 4e ontw. herziene norm mei 1981 (eiwitgehalten in %)

Laboratorium	Melk	Kwikoxide 0,6 g		Kopersulfaat 0,2 g		Hg-Cu	Hg-Cu gemiddeld
Fr. Bond 2e ond.	melk	3,111	3,115	3,126	3,115	0,000	+0,003
		3,119		3,104			
		3,418	3,418	3,411	3,408	+0,010	
		3,417		3,405			
		3,346	3,346	3,348	3,348	-0,002	
		3,345		3,349			
		3,211	3,210	3,204	3,206	+0,004	
		3,209		3,207			
RIKILT 2e ond.	volle m.p. opl.	3,048	3,054	3,051	3,050	+0,004	+0,001
		3,059		3,049			
	volle melk	3,145	3,138	3,159	3,149	-0,011	
		3,131		3,139			
	magere m.p. opl.	3,113	3,118	3,115	3,116	+0,002	
		3,123		3,116			
	halfvolle melk	3,260	3,254	3,240	3,244	+0,010	
		3,248		3,248			
CvM 1e ond.	volle gesteril.	3,389	3,384	3,369	3,374	+0,010	+0,015
		3,379		3,398			
	volle gerec. 1)	3,361	3,383	3,369	3,364	+0,019	
		3,385		3,355			
		3,403		3,368			
	volle gerec.	2,764	2,775	2,746	2,744	+0,031	
		2,786		2,741			
	volle gerec.	2,793	2,823	2,812	2,822	+0,001	
		2,828		2,833			
		2,848					
CCF 1e ond.	volle	3,421	3,421	3,435	3,425	-0,004	-0,001
		3,421		3,416			
		3,385	3,383	3,393	3,392	-0,009	
		3,380		3,391			
		3,426	3,422	3,417	3,415	+0,007	
		3,417		3,412			
		3,312	3,311	3,312	3,308	+0,003	
		3,309		3,304			
KCSF 1e ond.	volle	3,435	3,441	3,428	3,432	+0,009	+0,007
		3,446		3,436			
		3,431	3,440	3,430	3,444	-0,004	
		3,448		3,458			
		3,104	3,105	3,093	3,100	+0,005	
		3,106		3,106			
		3,254	3,249	3,225	3,231	+0,018	
		3,243		3,236			
gemiddeld verschil s(herhaalbaarheid)		0,0106	(0,0063) ²	0,0099	(0,0090)	+0,0052	
herhaalbaarheid		0,030	(0,018)	0,028	(0,025)		

1) gerec = gereconstitueerd.

2) tussen haakjes zonder CvM